

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192833

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

C08L 9/00

B60C 1/00

C08K 3/34

(21)Application number : 2002-372736

(71)Applicant : GOODYEAR TIRE & RUBBER
CO:THE

(22)Date of filing : 24.12.2002

(72)Inventor : PARKER DANE KENTON
LARSON BRENT KEVIN
YANG XIAOPING

(30)Priority

Priority number : 2001 037539 Priority date : 21.12.2001 Priority country : US

(54) PREPARATION AND USE OF NANOCOMPOSITE MATERIAL OF ELASTOMER AND EXFOLIATED CLAY PLATELET FORMED IN SITU WITHIN ELASTOMER MATRIX AND PRODUCT INCLUDING TIRE HAVING AT LEAST ONE COMPONENT COMPRISING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide preparation and use of nanocomposite materials comprising an elastomer matrix containing a dispersion therein of at least partially exfoliated platelets of an intercalated, multilayered, water-swellaable clay.

SOLUTION: The exfoliated platelets are induced from an intercalated clay formed by an in situ cation exchange phenomenon between cationically exchangeable ions within galleries between layers of a multilayered clay and a preformed latex of cationic (positively charged) elastomer particles. Furthermore, the positively charged latex elastomer particles can be produced by free radical emulsion polymerization using (A) a nonpolymerizable cationic surfactant and/or (B) a polymerizable cationic surfactant.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-192833
(P2003-192833A)

(43)公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 15 頁)

(21)出願番号	特願2002-372736(P2002-372736)	(71)出願人	590002976 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ ー・カンパニー THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY アメリカ合衆国オハイオ州44316-0001, アクロン, イースト・マーケット・ストリ ート 1144
(22)出願日	平成14年12月24日(2002. 12. 24)	(74)代理人	100089705 弁理士 社本 一夫 (外5名)
(31)優先権主張番号	1 0 / 0 3 7 5 3 9		
(32)優先日	平成13年12月21日(2001. 12. 21)		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エラストマーとエラストマー母材内でその場で形成された剥脱されたクレー小板とのナノ複合材
料の製造及び使用、並びにこれを含む少なくとも1つの部品を有する、タイヤを含む、製品

(57)【要約】

【課題】 インターカレーションされた多層の水膨潤性
クレーの少なくとも部分的に剥脱された小板の分散物を
含むエラストマー母材を含むナノ複合材料の製造及び使
用を提供する。

【解決手段】 剥脱された小板は、多層クレーの層間の
ギャラリー内のカチオン交換可能なイオンとカチオン性
エラストマー粒子の予備形成されたラテックスとの間の
その場でのカチオン交換現象によって形成されたインタ
ーカレーションされたクレーから誘導される。そのよう
な正に荷電したラテックスエラストマー粒子は、(A)
非重合性カチオン界面活性剤、及び／又は(B)重合可
能なカチオン性界面活性剤を使用した遊離基乳化重合に
よって製造し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エラストマーと、水膨潤性クレーからの少なくとも部分的に剥脱された小板を含むことを特徴とするナノ複合材料の製造方法であって、(A)及び

(B)をブレンドすることを含む方法：

(A)表面上にカチオンを有するエラストマー粒子を含む、予備形成された水性エラストマーラテックスであって、遊離基発生重合開始剤及び界面活性剤の存在下に、モノマーの水性遊離基により誘起された重合によって製造され、

該モノマーが、

- (1) スチレン及び1, 3-ブタジエンモノマー、ここでスチレンモノマーが0. 1〜40重量%含まれる、
- (2) スチレン及びイソプレンモノマー、ここでスチレンモノマーが0. 1〜40重量%含まれる、
- (3) イソプレンモノマー
- (4) 1, 3-ブタジエンモノマー
- (5) イソプレン及び1, 3-ブタジエンモノマー
- (6) 1, 3-ブタジエン及びアクリロニトリルモノマー、ここでアクリロニトリルモノマーが5〜45重量%含まれる、
- (7) イソプレン及びアクリロニトリルモノマー、ここでアクリロニトリルモノマーが5〜45重量%含まれる、該遊離基発生重合開始剤が、

(1) カチオン性水性重合開始剤、又は(2)アニオン性水性重合開始剤、又は(3)中性水性重合開始剤、又は(4)レドックス遊離基開始剤システムから選択され、該エラストマーポリマー粒子が該ラテックス中で、

(1) 遊離基によって重合しないカチオン性界面活性剤、及び／又は(2)遊離基重合可能なカチオン性界面活性剤から選択された界面活性剤によって安定化され、

(B) 水と多層の水膨潤性のクレーの水性混合物、クレーは層間のギャラリー内にカチオン交換可能なイオンを含み(該クレーのためのインターカレントを除く)、該水膨潤性クレーが、小板間に水膨潤性したギャラリーを有する複数の積み重なった小板を含み、該ギャラリーがその中にカチオン交換可能なイオンを含み、

該方法が、

(A) 水膨潤性のクレーの積み重なった小板間のギャラリー内のカチオン交換可能なイオン(例えばナトリウムイオン)、及びカチオン界面活性剤のイオン移動機構、(B) エラストマーラテックスの不安定化、及びこれによるエラストマー粒子の不安定化、

(C) ポリマー結合小板を形成するのを助けるための、エラストマー粒子の、膨潤した、インターカレーションされたクレーの小板間のギャラリー内への移動、及び

(D) ポリマー結合小板のエラストマー母材内での実質的な剥脱、及び

(E) 不安定化されたエラストマーラテックスからのエラストマー粒子の凝固の実質的に同時の組合せを含む、

前記の方法。

【請求項2】 予備形成されたエラストマーのための該モノマーがさらに、

(A) 全モノマーを基準として、0. 1〜20重量%追加の共重合可能なモノマー、該追加のモノマーはアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、及びN,N-ジアルキルメタクリルアミド(該アルキル基が1〜4の炭素原子を含む)、アルファメチルスチレン、2-ビニルピリジン及び／又は4-ビニルピリジン、及び／又は(B) 全モノマーを基準として、0. 1〜20重量%の、エラストマーをより機能的にするモノマー、該機能的にするモノマーが、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシメタクリレート(HPMA)、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、4-アニリノフェニルメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートから選択される、を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の方法によって製造されるナノ複合材料を含むことを特徴とする少なくとも1種の部品を有するタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、インターカレーションされた多層の水膨潤性クレー(層間のギャラリー内にカチオン交換可能なイオンを含む：例えばモンモリロナイトクレーのようなスメクタイトクレー等)の、少なくとも部分的に剥脱した小板の分散物を内部に含むエラストマーマトリックスを含むナノ複合材料(nanocomposite)の製造及び使用に関する。ここで剥脱した小板はその場で、正に荷電したエラストマー粒子のエラストマーラテックスとクレーの水性分散物とを組み合わせることによってつくられる。剥脱した小板は、多層クレーの積み重なった小板間のギャラリー内のカチオン交換可能なイオンと、カチオン(正に荷電した)エラストマー粒子の予備形成されたラテックスとのその場のカチオン交換現象によって形成されたインターカレーションされたクレーから誘導される。

【0002】該正に荷電したエラストマー粒子は、

(A) 非重合性カチオン界面活性剤、及び／又は(B) 重合性カチオン界面活性剤を使用した遊離基乳化重合によって製造し得る。

【0003】所望により、追加のカチオン電荷が、

(C) カチオン電荷を帯びた重合性コモノマー、(D) カチオン電荷を帯びた遊離基発生重合開始剤、及び／又は(E) カチオン電荷を帯びた遊離基連鎖移動剤の使用によってそして存在下に、カチオン性エラストマーラテックス粒子上に組み込まれてもよい。

【0004】そのような遊離基誘起乳化重合は熱可塑性ポリマーラテックスを含まず、そしてアニオン性界面活性剤の存在を除く。ゴム複合材料は、そのようなナノ複合材料と追加のエラストマー（1種又は複数種）、追加の強化充填剤（1種又は複数種）及び／又はカップリング剤とをブレンドすることによって製造できる。本発明はさらに、該ナノ複合材料又はゴム複合材料を含む少なくとも1種の部品を有する製品（タイヤを含む）の製造に関する。そのようなタイヤ部品は、例えばタイヤトレッド及びタイヤインナーライナーから選択され得る。

【0005】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】インターカレーションされかつ部分的に剥脱されているかもしれないクレーの粒子の分散物を含む、熱可塑性ポリマー及び／又はエラストマーのナノ複合材料は、これまでは例えば、インターカレーションする化合物（例えば第4アンモニウム塩）を含む、水中の、多層親水性の水膨潤性のクレーを予備インターカレーションして、有機クレーを形成し、その後有機クレーを乾燥して有機クレー粉末を形成することによって、調製されてきている。次に有機クレーをエラストマーと混合してエラストマー中のその分散物を形成する。小さな範囲まで、インターカレーションされたクレー（有機クレー）の層は、個々の小板（層間剥離された積み重なった小板）に、インターカレーション工程中に、又はエラストマーとの高い剪断混合で、層間剥離、又は剥がれたものとなり得る。

【0006】そのような方法はここで、エラストマーラテックス内のインターカレーションされた水膨潤性クレーの実質的に剥脱された小板の分散物を得ることにおいて、過度にプロセス依存的で比較的不十分であり、従ってゴム製品製造操作で実行するために過剰に経費がかかる傾向がある。

【0007】製品、特にタイヤ及びさらに特別にはタイヤトレッド、のエラストマーを、成分の強化を改善するために、ここで、水膨潤性のクレーを剥脱の最大化された状態で提供することが望ましい（例えばエラストマー組成物内での小板の均一な分布を有する、最大化された個々の小板の形成）と考えられる。

【0008】そのような剥脱法は、水膨潤性の積み重なった小板のギャラリー内に収容されたカチオン交換可能なイオンと、エラストマー粒子の水性ラテックス中に含まれるカチオン（正）荷電したエラストマー粒子との間のイオン交換現象を利用することが企図される。水膨潤性クレーは、多層の負に荷電した積み重なった小板を含む。そのような方法によって、剥脱された小板はそれによってその場でつくられる。

【0009】本発明のためのそのような剥脱法は、熱可塑性ポリマーラテックスを除外して、そしてアニオンタイプの界面活性剤で安定化されたエラストマーラテックスから誘導されたさらに慣用のアニオン（負に荷電し

た）エラストマー粒子を除外して実施される。

【0010】剥脱の最大化は、少なくとも部分的に、ラテックス中の正に荷電したエラストマー粒子と、水膨潤性のクレーの積み重なった小板のギャラリー内のカチオン交換可能なイオンとの前述のイオン交換現象による、エラストマーラテックス粒子の不安定化に基づく。これによってクレーのインターカレーション／剥脱が起こり、それによってエラストマー粒子が凝固する。比較的嵩高いカチオン荷電（正に荷電）した、凝固したエラストマー粒子が次に、負に荷電した積み重なった小板のギャラリーに入って、小板間の距離をさらに広げ、そして小板の表面へのエラストマー粒子の結合を促進し、結果として小板のさらに完全な剥脱（層間剥離）を生じる。

【0011】さらに、本発明の操作によって、比較的親水性の水膨潤性クレーがさらに疎水性の剥脱された小板へ転化し、これはインターカレーションされた小板の積み重なりを含むことができ、これはジエンエラストマーとさらに適合性であり、そして従ってエラストマーのための粒状の強化剤としてその中に分散するのにさらに適している。

【0012】本発明のナノ複合材料は、製品（タイヤを含む）の部品として使用され得る、他のエラストマー、成分及び／又はカップリング剤とそのようなナノ複合材料とのブレンドとしてのゴム複合材料をつくるために使用され得る。そのような製品は該ナノ複合材料及び／又は該ゴム複合材料を含むゴム組成物を含み得る。

【0013】本方法のいくつかの面はいくぶん操作性においてあまりに単純であるようにみえるかもしれないが、全体的な技術手順の適用は新規であり、過去のプラクティスから逸脱しており進歩性がある。このことは特に、剥脱された、疎水性の小板で強化されたエラストマー組成物の形態のナノ複合材料は、タイヤのための部品のような製品の複合材料中での使用に望まれる場合に真実であると考えられる。

【0014】実際に、ポリマー結合小板の完全な剥脱は、例えば、X線が実質的に無いことなどによって証明される広角X線回折（WAXD）によって決定できる。エラストマーマトリックス内の中間の、部分的に剥脱され／インターカレーションされた状態に関する情報は、小板間の基本となる平らな空間内でWAXDピークの強さ及び変化（増加）を観察することによって定量的に得ることができる。

【0015】熱可塑性ポリマー／クレーのナノ複合材料の調製は、これまで、HaungとBrittainによって、2001年4月13日に発行されたSynthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization（懸濁重合及び乳化重合によるPMMAナノ複合材料の合成及び特徴づけ）、Macromolecules 2001, 34, 3255-3260に報告されている。その中で、スメクタイトクレー（シリケート層からなるといわれている）を、

カチオン性界面活性剤(重合可能な界面活性剤であり得る)を含む予備形成された熱可塑性ポリマーラテックス、例えばポリ(メチルメタクリレート)、又はPMMA、ラテックスに導入することが示唆されている。これは界面活性剤のカチオンとクレール小板上のアニオン電荷との相互作用に基づいており、そして重合可能な界面活性剤のポリマーが小板の表面につながれ得る。ここで、この出版物から、小板の剥脱は熱可塑性系のナノ複合材料の溶融加工の際に得られる。メチルメタクリレートのそのような熱可塑性ナノ複合材料の調製の重要な目的は、ポリ(メチルメタクリレート)熱可塑性ポリマーの熱耐久性をその透明性を犠牲にすることなく高められることであると理解される。

【0016】しかし、本発明の重要な面(上記参照したBrittanの系との混同を避けるために)は、カチオン交換可能なイオンをその層間のギャラリー内に含む多層水膨潤性クレール(例えばスメクタイトクレール)が、カチオン性ラテックスの存在下に(熱可塑性ポリマーラテックスを除き、そしてアニオン性界面活性剤を含むラテックスを除く)、インターカレーションされ、そして少なくとも部分的に、そして好ましくは実質的に剥脱されており、ここでエラストマー組成物の強化において高められた実用性は、特にタイヤ(特にゴムタイヤトレッド)のような製品のための、加硫されたエラストマーの1種以上のエラストマー物性、例えば極限引張強度、モジュラス(例えば300%モジュラス)及び/又は磨耗抵抗性の改善を促進するために望まれる。

【0017】多層の、積み重なったクレール粒子(例えばモンモリロナイトクレール)が米国特許第5883173号にも報告され、ここでは水、界面活性剤、及び層間分離し、そしてカチオン交換能力を有する層をなしたクレールを含むラテックスが与えられ、そして層をなしたクレールは、例えばスチレン及びブタジエンから選択されるモノマーのその場での重合によってインターカレーションされており、それによって層をなしたクレールの層間の分離を広げる。そのような特許が、カチオン交換法によって予備形成されたラテックスの自発的な凝固に関しているとはみとめられない。

【0018】本発明のプラクティスにおいて(米国特許第5883173号との混同を避けるため)、そしてそのような特許の教示と反対に、エラストマー母材とその中の剥脱された小板の分散物のナノ複合材料が、水膨潤性のクレールの積み重なった小板のギャラリー内のイオン交換可能なイオンとエラストマーラテックス(その中で予備形成されたラテックスが自発的に凝固する)中の予備形成されたエラストマー粒子上に含まれるカチオンとの間のイオン交換によって調製されることが必要である。

【0019】特に、本発明のために、水膨潤性クレールを、クレールのためのインターカレント(層間挿入物質)を含まないクレールの水分散物としてラテックスに導入す

る。その結果クレールはラテックスの添加前にインターカレントと予備インターカレーションしない。もちろん、クレールはクレールの積み重なった小板間のギャラリー内にカチオン交換可能なイオンを含み、クレールはいくぶん水によって膨潤しており、クレールはそのラテックスへの添加前に分散されている。クレールの水分散物が添加されるラテックス自体が、クレール内のギャラリー内のカチオン交換可能なイオンとのイオン交換のために利用できるカチオン荷電したエラストマー粒子を含むことが必要である。

【0020】一般に、ジエンエラストマー上のカルボキシル基、アルデヒド基又はエポキシド基を含めることによって官能された、官能化エラストマー粒子のラテックスが本発明において使用されることは意図されない。

【0021】本発明の目的のために、正に荷電したエラストマー粒子(カチオン荷電エラストマー粒子)が、遊離基乳化重合によって、(A)非重合性カチオン界面活性剤、及び/又は(B)重合可能なカチオン界面活性剤を使用して、手続的に調製される。

【0022】所望により、追加のカチオン電荷がカチオン性エラストマーラテックス粒子上に、エラストマーラテックス粒子を形成するためのモノマーの重合中に、

(C)カチオン電荷を有しない重合可能な、界面活性剤でない、モノマー、(D)カチオン電荷を有する遊離基発生重合開始剤、及び/又は(E)カチオン電荷を有する遊離基連鎖移動剤の使用により、その存在下に、組み込まれてもよい。

【0023】ナノ複合材料を、上の手順(A)によって製造されたラテックスと水/水膨潤性のクレールの分散物とブレンドすることによって調製する、本発明の実施の場合には、小板の部分的な剥脱が、幾分比較的高い凝固したエラストマー粒子のインターカレーションされたクレール(クレールはカチオン界面活性剤のカチオンと、ギャラリー内のカチオン交換可能なイオンとの前述のイオン交換によってインターカレーションされる)の小板間のギャラリー内への移動に依存して、小板の部分的な剥脱が起こると考えられる。

【0024】ナノ複合材料を上記手順(B)によって製造されたラテックスと/水膨潤性のクレールの分散物とブレンドすることによって調製する、本発明を実施する場合には、個々の小板のさらに実質的な剥脱が起こると考えられ、ここでラテックスのカチオン性界面活性剤部分(凝固したエラストマー粒子にポリマー結合している)は、クレールの小板のギャラリー内のカチオン交換可能なイオンとイオン交換しており、従って、カチオン荷電した凝固エラストマー粒子をギャラリーに入らせ、そして、比較的高いエラストマー粒子はクレール小板がクレール小板の正に荷電した表面にポリマー結合したものとなり、次にギャラリーが広がる原因となり、そして小板のクレールからの、その分散物としての、ポリマーマトリ

ックス自体への実質的な剥脱（層間剥離）を促進する。

【0025】本発明を、ナノ複合材料を所望の上記手順（C）又は所望の手順（D）によって製造されたラテックスと／水膨潤性のクレーの分散物とブレンドすることによって調製することによって実施する場合には、手順（A）又は（B）と比較してさらに実質的な個々の小板の剥脱が起こり、ここではカチオン性の遊離基発生重合剤が、エラストマーラテックス内の生じたエラストマー粒子の表面上にカチオンをつくる。ラテックス中に生じたカチオン荷電エラストマー粒子は、クレー小板ギャラリー内のカチオン交換可能なイオンとイオン交換し、その結果カチオン荷電凝固エラストマー粒子が次のような様式でギャラリーに入る。比較的嵩高い、エラストマー粒子はクレー小板の正に荷電した表面にポリマー結合し、それが次にギャラリーを広げ、そして小板のクレーからの、その分散物としての、ポリマーマトリックス自体への実質的な剥脱（層間剥離）を促進する。

【0026】本発明を、ナノ複合材料を上記の所望の手順（E）によって製造されたラテックスと／水膨潤性のクレーの分散物とブレンドすることによって調製することによって実施する場合には、さらに実質的な個々の小板の剥脱が起こり、ここではカチオン荷電連鎖移動剤（例えば、2-アミノフェニルジスルフィド・2塩化水素）が遊離基重合に導入される。連鎖移動剤はこれによって、エラストマーラテックス内の生じたエラストマー粒子の表面上にカチオンをつくる。ラテックス中に生じたカチオン荷電エラストマー粒子は、クレー小板ギャラリー内のカチオン交換可能なイオンとイオン交換し、その結果、次のような様式でギャラリー内に入る。比較的嵩高いエラストマー粒子は、クレー小板の正に荷電した表面にポリマー結合するようになり、それが次にギャラリーを広げ、そしてクレーからの小板の、その分散物としての、ポリマーマトリックス自体への実質的な剥脱（層間剥離）を促進する。

【0027】小板間のギャラリー内のカチオン交換可能なイオンを含む、複数の積み重なった小板（例えば、非常に薄いシリケート系小板）を含むクレーである水膨潤性クレーが、本発明における使用のために考慮される。そのようなクレーの代表例は、水膨潤性スメクタイトクレー、バーミキュライト系クレー、及び雲母系クレーである。好ましくはそのような水膨潤性クレーはスメクタイトクレーである。クメクタイトクレーの代表は、例えばモンモリロナイト、ヘクトライト、ノントライト（nontrite）、バイデライト（beidelite）、ボルコンスコイト（volkonskoite）、サボナイト、ソーコナイト（sauconite）、ソボカナイト（sobockite）、ステレンサイト（sterensite）、及びシンフォルデナイト（sinfordite）クレーであり、そのうちモンモリロナイト及びヘクトライトクレーが好ましい。種々の例示のスメクタイトクレーについては、例えば米国特許第5552469号を参照されたい。そ

のようなギャラリー内に入っているそのようなカチオン性イオン交換可能なイオンは、ナトリウムイオンとカリウムイオンの少なくとも1種を含み、これはカルシウムイオン及び／又はマグネシウムイオンを含むことができるが、追加のカチオン交換可能なイオンが存在し得ることが理解される。典型的には、そのギャラリー内にナトリウムイオンを含むモンモリロナイトクレーが好ましいが、そのようなギャラリー内に少量の追加のカチオン交換可能なイオン（例えばカルシウムイオン）が含まれ得ることが理解される。

【0028】また、乳化重合によって得られたスチレン／ブタジエンのエラストマーコポリマー典型的に、水エマルジョン媒質内で、アニオン界面活性剤の存在下に、遊離基及びレドックス重合開始剤によって、スチレンと1,3-ブタジエンを重合することによって製造され得る。アニオン界面活性剤の代表例は、例えばMcCutcheon's, Volume 1, "Emulsifier & Detergents", North American Edition, 2001の291～292頁に見いだされ、代表例は、294～300頁に示される非イオン界面活性剤及び300～301頁に示されるカチオン界面活性剤である。

【0029】本発明の実施のために、アニオン界面活性剤は排除されるべきである。しかし、望まれるのであれば、使用する界面活性剤の全量に基づき、少量（例えば0～約20、代わりに約0.1～約20重量%）の非イオン界面活性剤が使用され得る。

【0030】従って、本発明のために、例えばスチレン／ブタジエンゴム、シス1,4-ポリブタジエンゴム及び／又はブタジエン／アクリロニトリルゴムのようなエラストマーを得るための本発明の実施のために、適切なモノマーから得られたエラストマーのようなカチオン性エラストマーラテックスが、エラストマーの先駆体モノマー、例えばスチレンと1,3-ブタジエンモノマーとの組合せ、1,3-ブタジエンを個々に、又は1,3-ブタジエンとアクリロニトリルとの組合せを遊離基重合した結果として製造されることが必要である。好ましくは、エラストマーはスチレン／ブタジエンエラストマーである。

【0031】小板間のギャラリーが水で膨潤されることによっていくらか広げられている水膨潤状態において、エラストマー粒子の予備形成されたカチオン性ラテックスとブレンドされて、カチオン性ラテックスとクレー（例えばスメクタイトクレー）の膨潤したギャラリー内のカチオン交換可能なイオンとの間でイオン交換を起こすために、インターカラントを含まない（例えば第4アンモニウム塩を含まない）水膨潤性クレー（例えばスメクタイトクレー）の水性分散物を要求することによって、本発明のプラクティスは、次の点

（A）スメクタイトクレーの存在下にそれぞれのモノマーの重合が、ラテックスそれ自体がカチオン性ラテックスであろうとなかろうと、起こることを単純に必要とすること、及び（B）典型的な塩／酸でのエラストマー凝

固法によって、エラストマーラテックスからエラストマーを単純に凝固することにおいて有意に異なる。

【0032】従って、本発明のために、(A) エラストマーが、水系媒質中で、モノマー、例えばスチレン及び1,3-ブタジエンを重合してカチオン性エラストマーラテックスを形成することによって予備形成された後、かつ(B) カチオン性ラテックスからのエラストマーの凝固の前、又はそれと同時に、エラストマー内で、スメクタイトクレイがインターカレーションされ、そして小板へ、好ましくはポリマー結合小板へ、剥脱され、好ましくは実質的に剥脱される。

【0033】従って、水膨潤性のクレイ（例えばスメクタイトクレイ）は、(A) モノマーの重合中にインターカレーションされておらず、(B) 凝固されそして乾燥エラストマーとして回収された後に、スメクタイトクレイをエラストマーと物理的にブレンドすることによってインターカレーションされておらず、そして(C) 予備的にインターカレーションされたクレイをエラストマーとブレンドする前に第4アンモニウム塩で処理することによって予備的にインターカレーションされたスメクタイトクレイとブレンドすることによってインターカレーションされていない。

【0034】前述したように、エラストマー粒子の表面のカチオン性がラテックス中のエラストマー粒子を安定化し、そしてエラストマー粒子が凝固するのを抑えることが本発明の重要な面である。しかし、本発明の操作によって、スメクタイトクレイの小板間のギャラリー内で、カチオンはカチオン交換可能なイオン（例えばナトリウムイオン）とのイオン交換をうけて、次のことを生じる：

(A) エラストマー粒子の存在から、カチオンを引き抜き（カチオン界面活性剤の場合）、そしてラテックスを不安定化し（エラストマー粒子を凝固させる）、そして(B) (エラストマー粒子の凝固工程の間に) 実質的に本質的に同時に、クレイの小板間の距離を広げて広げられたギャラリーを形成し（クレイの積み重なった小板間のギャラリー内のナトリウムイオンのようなイオンをカチオン界面活性剤からのさらに嵩高いカチオンで置換することによって）、そして従って、クレイをインターカレーションしかつ剥脱し、そして(C) 不安定化されたエラストマー粒子を凝固させる。

【0035】このように、ナノ複合材料を、エラストマー母材内のクレイ（例えばスメクタイトクレイ）のインターカレーションされ、好ましくは実質的に剥脱された小板、好ましくはポリマー結合小板の分散物としてつくる方法が、新規で過去のプラクティスから逸脱していると考えられ、さらに、そのような方法によって製造された実質的に剥脱されたポリマー結合小板の分散物とエラストマーの、生じたナノ複合材料は新規で過去のプラクティスから逸脱していると考えられる。

【0036】歴史的に、溶融ブレンド法による、有機クレイと熱可塑性又は熱硬化性ポリマーとのブレンドは、米国特許第4739007号、4810734号、5385776号、5578672号、及び5840796号において議論されている。歴史的に、鉱物充填剤、例えばモンモリロナイトクレイと第4アンモニウム塩とのアダクトと少なくとも1種のゴム及び有機シランとのブレンドは米国特許第4431755号において議論されている。

【0037】一面において、本発明において使用するためのモンモリロナイトクレイは、例えば複数の積み重なった、薄い比較的平らな層を含む構造の天然産クレイとして説明され得、その個々の層は、アルミノシリケート構造を形成する、2つの非常に薄い八面体形状のシリカ層間にはさまれた非常に薄い八面体形状のアルミナ層からなると考えられる構造のものであり得る。一般に、天然産のモンモリロナイトクレイ内のそのようなアルミノシリケート構造について、いくらかのアルミニウムカチオン(Al^{+3})が、マグネシウムカチオン(Mg^{+2})で置換されていると考えられ、これがクレイ構造の小板層に正味の負の電荷を生じる。そのような負の電荷は、前述のアルミノシリケート層又は小板間の空間（場合により「ギャラリー」と呼ばれる）内の、水和されたナトリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム及び／又はカリウムカチオン、通常は主としてナトリウムイオンによってバランスがとられると考えられる。

【0038】本発明の記述において、用語「phr」は、エラストマーの100重量部あたりの物質の重量部を示すために使用される。用語「ゴム」及び「エラストマー」は他に示さない限り交換可能に使用できる。用語「加硫された」及び「硬化され」は、「未加硫の」又は「未硬化の」と共に、他に示さない限り交換可能に使用し得る。

【0039】

【課題を解決するための手段】本発明に従い、エラストマーと、水膨潤性クレイからの少なくとも部分的に剥脱された小板とを含むナノ複合材料を（カチオン性エラストマー粒子のエラストマー母材内でその場で）製造するための方法は、下記(A)及び(B)をブレンドすることを含む：

(A) 遊離基発生重合開始剤及び界面活性剤の存在下に、モノマーの水性遊離基によって誘起される重合によって製造される、エラストマー粒子とその表面上のカチオンを含む、好ましくは熱可塑性ポリマーラテックスを除く、水性の予備形成されたエラストマーラテックスであって、該モノマーが、(1) スチレン及び1, 3-ブタジエンモノマー、スチレンモノマーが0. 1~40重量%、代わりに約15~約35重量%含まれる、(2) スチレン及びイソプレンモノマー、スチレンモノマーが0. 1~40重量%、代わりに約15~約35重量%含まれる、(3) イソプレンモノマー(4) 1, 3-ブタ

ジエンモノマー（５）イソプレン及び１，３－ブタジエンモノマー（６）１，３－ブタジエン及びアクリロニトリルモノマー、アクリロニトリルモノマーが約５～約４５重量％含まれる、（７）イソプレン及びアクリロニトリルモノマー、アクリロニトリルモノマーが約５～約４５重量％含まれる、を含み、該遊離基発生重合開始剤が、（１）カチオン性水性重合開始剤（ラテックス内で生じたエラストマー粒子にカチオン電荷を加える）、

（２）アニオン性水性重合開始剤、又は（３）中性水性重合開始剤（ラテックス内で生じたエラストマー粒子にカチオン電荷を加えない）、又は（４）レドックス遊離基開始剤システムから選択され、該エラストマーポリマー粒子が該ラテックス中で、（１）遊離基によって重合しないカチオン性界面活性剤、及び／又は（２）遊離基重合可能なカチオン性界面活性剤から選択される界面活性剤によって安定化された、前記ポリマーラテックス、（Ｂ）水と多層の水膨潤性のクレーの水性混合物、クレー（例えばスメクタイトクレー）は層間のそのギャラリー内にカチオン交換可能なイオンを含み（該クレーについてのインターカラントを除く）、該水膨潤性クレーが、小板間に水で膨潤した（広がった）ギャラリーを有する複数の積み重なった小板を含み、該ギャラリーがその中にカチオン交換可能なイオンを含み、これは天然産であり得る（例えばギャラリー内にナトリウムイオンを含むモンモリロナイトクレー）。

【００４０】該方法は、少なくとも部分的に、エラストマーラテックスの比較的嵩高いエラストマー粒子の表面上のカチオンと、クレーの積み重なった小板間のギャラリー内のカチオン交換可能なイオンとの間のイオン交換に依存し、これによってクレーの個々の小板間の分離を広げ、そして少なくとも部分的に剥脱された小板をつくり、そしてラテックスからエラストマー粒子を不安定化しかつ凝固し、それによって該凝固したラテックス粒子の母材内の少なくとも部分的に剥脱した小板の部酸物を含むナノ複合材料をつくると考えられる。

【００４１】ナノ複合材料製造の方法が、エラストマーラテックス内のエラストマー粒子の表面のためのカチオンを与えるために、非重合性カチオン界面活性剤を使用することに基づく場合には、イオン交換及びエラストマー粒子の凝固の際に、凝固したエラストマー粒子の少なくとも一部が積み重なった小板間のギャラリーに入り、ナノ複合材料の形成において該小板を部分的剥脱すると考えられる。

【００４２】ナノ複合材料製造の方法が、エラストマーラテックス内のエラストマー粒子の表面に結合したカチオンを与えるために、遊離基重合可能なカチオン界面活性剤を使用することに基づく場合には、イオン交換及びポリマー粒子の凝固の際に、カチオン荷電したエラストマー粒子の少なくとも一部が水膨潤性のクレーの積み重なった小板間のギャラリーに入り、そしてカチオン荷電

エラストマー粒子と負に荷電した小板との間の相互作用の結果として該小板の少なくとも１部の表面のポリマー結合するようになり、該小板を実質的に剥脱すると考えられる。

【００４３】ナノ複合材料製造の方法が、エラストマーラテックス内のエラストマー粒子の表面上のカチオンを与えるために、カチオン性遊離基発生重合開始剤を所望により使用することに基づく場合には、イオン交換及びポリマー粒子の凝固の際に、カチオン荷電したエラストマー粒子の少なくとも一部が水膨潤性のクレーの積み重なった小板間のギャラリーに入り、そしてカチオン荷電エラストマー粒子と負に荷電した小板との間の相互作用の結果として該小板の少なくとも１部の表面にポリマー結合するようになり、該小板を実質的に剥脱すると考えられる。

【００４４】ナノ複合材料製造の方法が、エラストマーラテックス内のエラストマー粒子の表面上のカチオンを与えるために、カチオン荷電連鎖移動剤を使用することに基づく場合には、イオン交換及びポリマー粒子の凝固の際に、カチオン荷電したエラストマー粒子の少なくとも一部が水膨潤性のクレーの積み重なった小板間のギャラリー（空間）に入り、そしてカチオン荷電エラストマー粒子と負に荷電した小板との間の相互作用の結果として該小板の少なくとも１部の表面のポリマー結合するようになり、該小板を実質的に剥脱すると考えられる。

【００４５】本発明において、該予備形成されたエラストマーの製造のためのモノマーは少量（例えば全モノマーを基準として約０．１～約２０、代わりに約０．１～約１０重量％）の追加の共重合可能なモノマーをも含み得る。該追加のモノマーとしては、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－アルキルアクリルアミド、Ｎ－アルキルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミド、及びＮ，Ｎ－ジアルキルメタクリルアミド（該アルキル基が１～４の炭素原子を含む）、アルファメチルスチレン、２－ビニルピリジン及び４－ビニルピリジンを挙げることができる。

【００４６】該追加の重合可能なモノマーのためのアルキル基の代表例は、メチル、エチル、プロピル、及びブチル基である。本発明にさらに従い、該予備形成されたエラストマーの製造のためのモノマーは少量（例えば全モノマーを基準として約０．１～約２０、代わりに約０．１～約１０重量％）のエラストマーを官能化するモノマー、例えばヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシメタクリレート（HPMA）、２-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、４-アニリノフェニルメタクリルアミド、２-ヒドロキシエチルアクリレート、及び２-ヒドロキシエチルメタクリレートから選択される。

【００４７】本発明にさらに従い、内部にその場で形成された有機クレーと少なくとも部分的に剥脱されたその

小板との分散物を含むエラストマーのナノ複合材料が、エラストマーラテックスのエラストマー粒子の表面のためのカチオンを与えるために非重合性カチオン界面活性剤を使用することに単に基づく本発明の方法によって製造されるものとして与えられる。

【0048】本発明にさらに従い、内部にその場で形成された有機クレーと実質的に剥脱されたその小板との分散物を含むエラストマーのナノ複合材料が、本発明の方法によって製造されたものとして提供され、ここでエラストマーラテックスのエラストマー粒子の表面のためのカチオンが、カチオン電荷を有する遊離基発生重合開始剤及び／又はカチオン荷電連鎖移動剤の所望による存在下に、非重合性及び遊離基重合性カチオン界面活性剤の両方を組み合わせて使用することによって与えられる。

【0049】処理されるべきクレー（例えばス멕タイトクレー）の量、従ってナノ複合材料内に含まれるべき剥脱されたポリマー結合小板の量は、カチオン界面活性剤によって与えられるカチオン成分及び／又はカチオン遊離基開始剤によって与えられる他のカチオン成分及び／又はエラストマーラテックス内に含まれるカチオン性連鎖移動剤の利用できる量によって限定されるということを認識することが重要である。

【0050】典型的には、制御できない反応速度等を防止するために、限定された安定化量の界面活性剤のみが、エラストマーラテックスをつくるためのモノマーの重合において使用される。

【0051】従って、もし有意な量の水膨潤性クレー（例えばス멕タイトクレー）を定量的に表面処理することが望まれ、そしてエラストマーラテックス内の通常利用できるカチオン界面活性剤が、水膨潤性のクレーのギャラリー内のカチオン性イオン交換可能なイオンの全て又は実質的に全てとイオン交換するために不十分であるときは、クレーの不完全な表面処理が起こる。本来の結果は、生じたナノ複合材料が、表面処理されたクレーと有意量の表面処理されていないクレーの両方の分散物を含むエラストマーを含み得るということであり、表面処理されていないクレーは、エラストマーのための充填剤としてのみ有効であり、粒状の強化剤として有効ではないと考えられる。

【0052】ラテックス内に含まれるカチオン界面活性剤の量は通常、ラテックス内のエラストマー粒子のエマルジョン又はサスペンションを維持するために必要な量に限定される。生じた制御できない重合速度及び生じた比較的高い粘度のラテックスによって、過剰のカチオン性界面活性剤は通常望まれない。

【0053】従って、界面活性剤と、水膨潤性クレーのギャラリー内のカチオン交換可能なイオンとの間の有効な相互作用するイオン交換のためにラテックスに加えるべき水膨潤性クレー（例えばス멕タイトクレー）の有効量はラテックス内に含まれるカチオン界面活性剤の量

によって制限される。

【0054】従って、本発明にさらに従い、エラストマーと、エラストマー母材内のポリマー結合した実質的にその場で剥脱された粒子の分散物のナノ複合材料を製造する方法が改質され、ここで該方法はさらに、（Ａ）生じたエラストマー粒子のラテックスからの凝固を防止するために、モノマーの重合中にカチオン界面活性剤の乳化安定量を使用すること、（Ｂ）モノマーの重合の完了後に、増加量の同じ又は追加のカチオン界面活性剤をラテックスに加え、水膨潤性クレー（例えばス멕タイトクレー）のギャラリー内に含まれるカチオン交換可能なイオンとのイオン交換のために利用できるカチオン界面活性剤の量を増し、そしてその後、（Ｃ）生じたラテックス（該増加した量のカチオン界面活性剤を含む）を、水膨潤性クレーと、クレーのギャラリー内のカチオン交換可能なイオンと実質的に当量の（該カチオン界面活性剤の全ての）カチオンイオンを基準とした量のス멕タイトクレーの量で、ブレンドすることを含む。

【0055】該ナノ複合材料を製造する修正された方法は新規で、本発明とは異なる方法から逸脱していると考えられる。この修正された方法は重要であると考えられるが、それはこの方法が、ナノ複合材料内のクレー添加量をより高くし、増加した量の水膨潤性のクレー（例えばス멕タイトクレー）がその場で表面処理されてポリマーを含む実質的に剥脱された小板を形成するからである。

【0056】さらに本発明に従い、少なくとも１種の追加のエラストマーと該ナノ複合材料とのブレンドとしてのゴム複合材料、並びにゴム複合材料をナノ複合材料を製造し次に少なくとも１種のエラストマー、特にジエンエラストマーとブレンドすることによって製造する方法が提供される。

【0057】本発明にさらに従い、該ナノ複合材料及び／又は該ゴム複合材料を含む少なくとも１つの部品を有する製品、並びにナノ複合材料及び／又はゴム複合材料を製造し、次に該製品を製造することによる製品の製造方法が提供される。

【0058】本発明にさらに従い、該ナノ複合材料及び／又は該ゴム複合材料を含む少なくとも１つの部品を有するタイヤが提供される。本発明の一面において、該部品は、例えば、タイヤトエッドである。また、該ナノ複合材料及び／又は該ゴム複合材料を製造し、そして次に該タイヤが製造される。

【0059】乳化重合で製造されたカチオン性エラストマーコポリマーラテックスは、水、エラストマー粒子、及び１種又はそれより多い重合可能なカチオン界面活性剤、非重合性界面活性剤（これらはラテックスからのエラストマーの凝固を禁止するのを助けるためのラテックスの安定剤として働く）、並びに遊離基重合開始剤を含む。ラテックス自体は、例えば、遊離基開始剤及びカチ

オン界面活性剤（単・複）の存在下に水系媒質内のモノマーの遊離基重合によって、製造し得る。スチレンと1,3-ブタジエンの水性乳化重合の一般的な説明は、例えばアニオン界面活性剤（乳化剤）に基づく重合に関するものであるが、The Vanderbilt Rubber Handbook, 1978 Edition, 55-61頁に見いだし得る。

【0060】以下のカチオン、アニオン、中性及びレドックス遊離基開始剤の代表例が、例示の目的のために示され、そしてそのような技術における当業者に周知であると理解されるが、本発明は以下の例示の遊離基重合開始剤に限定されることを意図されない。しばしばカチオン遊離基重合開始剤が好ましい。

【0061】カチオン遊離基発生重合開始剤の代表例は、例えば2,2'アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)・2塩化水素、及び2,2'アゾビス(N,N'ジメチレンイソブチラミジン)・2塩化水素である。

【0062】アニオン遊離基発生重合開始剤の代表例は、例えば、カリウムペルオキシジサルフェート、及びアンモニウムペルオキシジサルフェートである。そのような化合物は熱的に不安定であると考えられ、そして穏やかな速度で分解して遊離基を放出する。例えば、カリウムペルオキシジサルフェートとメルカプタン、例えばドデシルメルカプタンとの組合せが、スチレン及び1,3-ブタジエンを共重合するために使用でき、ここでドデシルメルカプタンは、カリウムペルオキシジサルフェートからの遊離基の形成を促進するため、並びにコポリマーエラストマーの分子量を限定又は制御するために働くと考えられる。

【0063】中性の遊離基発生重合開始剤の代表例は、例えばベンゾイルペルオキシド及びアゾビスイソブチロールニトリルである。レドックス遊離基発生重合開始剤の代表例は、遊離基を放出する物質の組合せであり、そのような技術の当業者に周知である。例えば、レドックス重合開始剤システムは、G.S. Misra及びU.D. Bajpaiによって、Prog. Polymer Science, の第8巻(1982)の61～131頁に記述されている。

【0064】そのような遊離基発生開始剤の、スチレン／ブタジエンエラストマーを形成するためのスチレン／ブタジエンモノマー系の水性エマルジョンのための使用は、そのような技術における当業者に周知である。

【0065】遊離基重合可能でないカチオン界面活性剤（例えば水性媒質中で遊離基によって進行される重合を容易にうけないカチオン界面活性剤）の代表例は、水性媒質中で海面活性を有する化学薬剤で、水性媒質中でそれらが陽イオン、例えば種々の第4アンモニウム塩、種々のホスホニウム塩及び種々のスルホニウム塩（これらは水性媒質中で陽イオンとして存在する）として存在し、これらはそのような技術における当業者に周知である。例えば米国特許第5476913号を参照されたい。さらに、L.H. Howland, et al, Industrial & Engineering C

hemistry, Volume44(4), Page 762 (1952)も参照されたい。遊離重合可能ではないカチオン界面活性剤の代表例は、例えば、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)、又は塩化セチルトリメチルアンモニウムであるが、本発明はそのような界面活性剤に限定することは意図されない。

【0066】カチオン含有連鎖移動剤の代表は、例えば2-アミノフェニルジスルフィド・2塩化水素である。重合可能なカチオン界面活性剤は水性媒質中で重合可能なモノマーであり得るが、必ずしも逆が成立するわけではないことを認識するべきである。

【0067】従って、水性媒質中のカチオン重合可能なモノマーは必ずしも重合可能なカチオン界面活性剤ではないことを認識するべきである。水性媒質中で重合可能なモノマーでもあり得る少なくともいくつかの界面活性剤を示す化合物の例は、例えば、S. M. Hamid及びD.C. SherringtonによりPolymer, 28, Page 325 (1987)の文献内に見いだし得る。この文献の表2に、7つより多い炭素原子を含むアルキルハライドから製造した2-ジメチルアミノエチルメタクリレートの第4塩のみが、室温において水中でcmc（臨界ミセル濃度）を示すことが示されている。7未満の炭素原子では、例示の化合物は、重合可能なモノマーとして適切であるが重合可能な界面活性剤としてはそうではないと示された。

【0068】実際に、遊離基重合可能でないカチオン界面活性剤／モノマーは所望により遊離基重合可能なカチオン界面活性剤と組み合わせて使用できる。また、ここで、遊離基重合可能でないカチオン界面活性剤及び／又は遊離基重合可能なカチオン界面活性剤は、これらの界面活性剤の全体を基準として、約1～約20重量%の非イオン界面活性剤を含み得る。

【0069】モノマー、例えばイソプレン、1,3-ブタジエン及びスチレンを乳化重合してポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン／イソプレン又はスチレン／ブタジエンエラストマーを形成するための、カチオン界面活性剤の使用は、知られてはいるが、慣用のプラクティスからの逸脱であると考えられる。

【0070】遊離基重合可能な界面活性剤の代表例は、遊離基重合可能な基、例えばアクリレート基、メタクリレート基、スチリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基及びアリル基を含む界面活性剤である。

【0071】そのような遊離基重合可能なカチオン界面活性剤の例は、例えば2-ジメチルアミノエチルメタクリレートの臭化(又は塩化)アルキル第4塩、重合可能なアクリル酸及びメタクリル酸のモノ及びジ第4アンモニウム塩、メタ若しくはパラビニルベンゼンジメチルアミンの臭化(又は塩化)アルキル第4塩、N,N-ジメチルアリルアミンの臭化(又は塩化)アルキル第4塩、オルト若しくはパラビニルピリジンの臭化(又は塩化)アルキル第4塩、ビニルイミダゾールの臭化(又は塩化)アルキル第4

塩、臭化N-((11-メタクリロイルオキシ)ウンデシル)-4-メチルプリジニウム、臭化5-(パラビニルフェニル)ベンチルトリメチルアンモニウム、臭化11-メタクリロイルウンデシルトリメチルアンモニウム、臭化11-アクリロイルウンデシルトリメチルアンモニウム、ビニルベンジルアミン塩化水素、及びアミノエチルメタクリレート塩化水素である。上述のそして追加の重合可能な界面活性剤／モノマーについては、Journal of Applied Science, Volume 65, Page 2315(1957)を参照されたい。

【0072】上に議論したように、スメクタイトクレーのインターカレントにより誘起されたインターカレーションが、スメクタイトクレーの水分散物が水性カチオンエラストマーエマルジョンと混合された後に、起こるように、多層スメクタイトクレーの水分散物はインターカレント（例えば第4アンモニウム塩）を含んでいないことが必要である。

【0073】また、上で議論したように、スメクタイトクレーのインターカレーション及びラテックスからのエラストマーの凝固は実質的に同時に起こるので、スメクタイトクレー（例えばモンモリロナイトクレー）は、エラストマー母材ラテックス内でのその場での、スメクタイトクレーのさらに疎水性の形態へのそのインターカレーションの後に、エラストマー（例えばスチレン／ブタジエンエラストマー）母材とさらに適合性となると考えられる。モノマーをクレーの存在下に単に重合してエラストマーを形成し、その後にエラストマーを凝固するか代わりに、スメクタイトクレーのインターカレーション及びすでに形成されたエラストマーの凝固が起こることが重要であるとして考えられる。従って、本発明によって、さらに効率的なインターカレーションの融通性が、最初にエラストマーをラテックスの形態で製造し、次にナノ複合材料を製造することによって可能となると考えられる。

【0074】本発明において、水膨潤性のクレー（例えばスメクタイトクレー）のインターカレーション及びラテックスからの実質的に同時のエラストマーの凝固は、例えば、エラストマーラテックスを水性水膨潤性クレー分散物に、クレー／水分散物を攪拌しながらゆっくりと加えることによって実施し得る。そのような添加は、ラテックス粒子と水で膨潤した水膨潤性クレー粒子との良好な接触を可能にすると考えられる。

【0075】上に議論したように、水膨潤性クレーの積み重なった層間に収容されたナトリウムとのイオン交換を促進するために、クレー／水はインターカレントを含まない（例えば第4アンモニウム塩を含まない）。しかし、水中の水膨潤性クレーが水に膨潤された状態であり、積み重なった小板間のギャラリーがいくぶん大きくなることが企図される。そのような手順について、ラテックスが、例えば約20℃～約30℃の温度において、約40℃～約80℃の範囲の高温を有する水中で攪拌し

たクレーの分散物に加え得るが、これは高温で水中さらに容易にクレーが分散されると考えられるからである。

そのようなクレー／水分散物の高温（好ましくは分散物に加えられるラテックスの温度より少なくとも40℃高い）での利用は、さらに効率的でそして実質的に同時の

(A) 水膨潤性クレーの積み重なった小板間のギャラリー内のカチオン交換可能なイオン（例えばナトリウムイオン）及びカチオン界面活性剤のイオン移動機構、

(B) エラストマーラテックスの不安定化、及びそれによるエラストマー粒子の不安定化、(C) ポリマー結合小板を形成するのを助けるための、エラストマー粒子の、膨潤したインターカレーションされたクレーの小板間のギャラリー内への移動、(D) エラストマー母材内のポリマー結合小板の実質的な剥脱、及び(E) 不安定化されたエラストマーラテックスからのエラストマー粒子の凝固の組合せを促進するうえで有用であると考えられる。

【0076】そのような工程の実質的に同時の実施は、工程の一部がいくぶん部分的に順次の性質であっても、クレーのさらに効率的なカチオン性インターカレーション及びポリマー結合小板の実質的な剥脱を促進するとみとめられ、そしてインターカレーションされたクレー及びその実質的に剥脱されたポリマー結合小板のさらに効率的な均質な分散をなし遂げる。これはそれによって高められた本発明のナノ複合材料の形成のための本発明の、結果として生じた最も重要な面であり得る。

【0077】得られたナノ粒子を、追加のエラストマーとブレンドしてゴム組成物をつくることができる。例えば、ゴム複合材料は、ナノ複合材料を種々の追加のジエンエラストマー、例えばイソプレン及び1,3-ブタジエンから選択されたモノマーのホモポリマー及びコポリマー、並びにイソプレン及び1,3-ブタジエンからの少なくとも1種のジエンとスチレン及びアルファメチルスチレン（好ましくはスチレン）から選択されたビニル芳香族化合物とのコポリマーとブレンドすることによって製造し得る。

【0078】そのような追加の共役ジエンエラストマーの代表例は、例えば、シス1,4-ポリイソプレン(天然及び合成)、シス1,4-ポリブタジエン、スチレン／ブタジエンコポリマー（水性乳化重合製造及び有機溶媒溶液重合製造）、約15～約90%の範囲のビニル1,2-含量を有する中ビニルポリブタジエン、イソプレン／ブタジエンコポリマー、スチレン／イソプレン／ブタジエンターポリマーである。錫でカップリングされたエラストマー、例えば錫でカップリングされた有機溶液重合製造のスチレン／ブタジエンコポリマー、イソプレン／ブタジエンコポリマー、スチレン／イソプレンコポリマー、ポリブタジエン及びスチレン／イソプレン／ブタジエンターポリマーも使用し得る。

【0079】本発明にさらに従い、ナノ複合材料及びゴ

ム複合材料のための粒状の強化剤、特に剥脱された小板は、カーボンブラック及び／又は粒状の合成非晶質シリカ、特に沈降シリカ、又はカーボンブラックとそのような非晶質シリカの組合せを、通常約5～約100、代わりに約5～約90 phrの範囲の量で含む。もし、そのようなカーボンブラックとシリカの組合せが使用される場合には、通常少なくとも約5 phrのカーボンブラックと少なくとも10 phrのシリカが使用される。例えば、約1/5～5/1の範囲のシリカのカーボンブラックに対する重量比が使用し得る。

【0080】本発明にさらに従い、エラストマーの100重量部あたりの重量(phr)を基準として、(A)約5～約150、代わりに約5～約115 phrの本発明のナノ複合材料、(B)0～約95、代わりに約5～約95 phrの、少なくとも1種の追加のジエンエラストマー、ただしナノ複合材料内に含まれるエラストマーと追加のジエンエラストマーの全量が100重量部である、(C)0～約80、代わりに約10～約80、代わりに約10～約60 phrの少なくとも1種の追加の強化粒状充填剤(カーボンブラック、沈降シリカ骨材、シリカ含有カーボンブラック(その表面上にシリカの領域を含む)、及びその混合物から選択される)、並びに所望により(D)剥脱された小板の表面の周囲端上に含まれるヒドロキシル基と反応性でかつシリカ含有カーボンブラック(シリカ及び／又はシリカ含有カーボンブラックが使用される場合)の表面上に含まれるヒドロキシル基(例えばシラノール基)と反応性の部分と、該ナノ複合材料及び少なくとも1種の追加のエラストマーのエラストマーの該ジエンエラストマーと相互作用する他の部分を含むカップリング剤を含むゴム組成物が提供される。

【0081】ゴム配合用途に使用される通常使用される合成の非晶質シリカ、または珪酸質顔料が本発明におけるシリカとして使用でき、沈降シリカの凝集体が通常好ましい。

【0082】本発明において好ましくは使用される沈降シリカ凝集体は、沈降シリカ、例えば可溶性珪酸塩、例えば珪酸ナトリウムの酸性化によって得られるものであり、共沈シリカと少量のアルミニウムを含み得る。

【0083】そのようなシリカは、通常、例えば、窒素ガスを使用して測定されたBET表面積、好ましくは約40～約600、さらに通常には約50～約300平方m/gの範囲のBET表面積を有することを特徴とする。表面積を測定するBET法は、Journal of the American Chemical Society, Volume 60, Page 304(1930)に記述されている。

【0084】シリカはまた、典型的には、約50～約400 cm³/100 g、さらに通常は約100～約300 cm³/100 gの範囲のジブチルフタレート(DBP)吸収値を有することを特徴とする。

【0085】種々の商業的に入手できる沈降シリカが本

発明における使用のために考慮され、例えば単に例示のために、限定無しに、Hi-Sil商標のHi-Sil 210、Hi-Sil 243等の名称でのPPG Industriesからのシリカ、Rhodiaからのシリカ、例えばZeosil 1165MP及びZeosil 165GR、Degussa AGからのシリカ、例えばVN2、VN3及びUltrasil 7005、並びに他のグレードのシリカ、特に沈降シリカがエラストマー強化のために使用できる。

【0086】上で議論したように、もし望まれるのであれば種々のカップリング剤が使用し得る。例えば、そのポリスルフィド橋内に2～2.6または3.5～4の連結硫黄を有するビス(3-トリアルコキシシリルアルキル)ポリスルフィドが使用でき、特に2～2.6の硫黄原子、特にビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィドが使用し得る。

【0087】本技術における当業者には、ナノ複合材料又はゴム複合材料が、種々の硫黄加硫可能な成分ゴムを種々の通常使用される添加材料、例えば硬化助剤(例えば硫黄、活性剤、遅延剤及び促進剤)、加工添加剤(例えばオイル)、樹脂(粘着付与樹脂を含む)、シリカ、及び可塑剤、充填剤、顔料、脂肪酸、酸化亜鉛、ワックス、抗酸化剤及びオゾン亀裂防止剤、しゃく解剤、及び強化材料(例えばカーボンブラック)と混合することのようなゴム配合技術において一般的に既知の方法によって配合され得ることは容易に理解される。本技術における当業者に既知のように、硫黄加硫可能な及び硫黄加硫された材料(ゴム)の意図される用途に依存して、上述の添加剤が選択され、通常量で普通に使用される。

【0088】粘着付与剤の典型的な量は、使用される場合には、約0.5～約10 phr、通常約1～約5 phrを構成する。加工助剤の典型的な量は、約1～約50 phrを構成する。そのような加工助剤は、例えば、芳香族、ナフテン系及び／又はパラフィン系加工油を含むことができる。抗酸化剤の典型的な量は、約1～約5 phrを構成する。代表的な抗酸化剤は、例えば、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、及びThe Vanderbilt Rubber Handbook(1978)の第344～346頁に開示される他のものであり得る。オゾン亀裂防止剤の典型的な量は、約1～5 phrを構成する。ステアリン酸を含む脂肪酸の典型量は、使用する場合には、約0.5～約3 phrを構成する。酸化亜鉛の典型量は、約1～約10 phrを構成する。ワックスの典型量は、約1～約5 phrを構成する。しばしばマイクロクリスタリンワックスが使用される。しゃく解剤の典型量は約0.1～1 phrを構成する。

【0089】加硫は典型的には、硫黄加硫剤の存在下に実施されるか、ペルオキシド及び他の非硫黄硬化剤も場合によりエラストマーを加硫するために適切に使用し得る。適切な硫黄加硫剤の例は、元素硫黄(遊離硫黄)または硫黄付与加硫剤、例えばアミンジスルフィド、ポリマーポリスルフィドまたは硫黄オレフィンアダクトを含む。

む。好ましくは、硫黄加硫剤は元素硫黄である。本技術における当業者に既知のように、硫黄加硫剤は、約0.5～約4phr、またはある状況においては約8phr以下の範囲の量で使用される。

【0090】促進剤が、加硫のために要求される時間及び／又は温度を制御するために、及び加硫物の性質を改善するために、使用される。一態様において、単一の促進剤系、すなわち主促進剤が使用し得る。慣用的に、そして好ましくは主促進剤（単・複）が約0.5～約4、好ましくは約0.8～1.5phrの範囲の全量で使用される。他の態様において、加硫物を活性化し、加硫物の性質を改善するために、主及び二次促進剤の組合せが、二次促進剤がより少量（約0.05～約3phr）で使用される。これらの促進剤の組合せは、最終的性質に相乗効果をつくり出し、そしていずれかの促進剤単独の使用によってつくり出されたものよりもいくぶん良好であることが期待される。さらに、通常の加工温度では影響されないが、通常の加硫温度で満足な加硫をつくり出す遅効性促進剤も使用し得る。加硫遅延剤も使用し得る。本発明において使用され得る適切なタイプの促進剤は、アミン類、ジスルフィド類、グアニジン類、チオ尿素類、チアゾール類、チウラム類、スルフェンアミド類、ジチオカルバメート類及びキサンテート類である。好ましくは、主促進剤はスルフェンアミドである。二次促進剤が使用される場合には、二次促進剤は好ましくはグアニジン、ジチオカルバメート、またはチウラム化合物である。

【0091】上記の添加剤の存在及び相対量は、他に示さない限り本発明の一面であるとはみなされない。本発明はさらに、主としては、ナノ複合材料、並びにハノ複合材料を含むゴム複合材料の製造に関し、並びに、該ナノ複合材料及び／又はゴム複合材料を含む少なくとも1つの部品を有する製品（タイヤを含む）に関する。

【0092】ゴム複合材料の製造は、ゴム混合技術における当業者に既知の方法によって達成できる。例えば、成分は典型的には少なくとも2つの工程、すなわち少なくとも1つのノンブロッグティブ工程、その後のブロッグティブ混合工程内で混合される。最終硬化剤は典型的には、「ブロッグティブ」混合工程と通常呼ばれる最終行程において混合され、ここでは混合は典型的に、先行するノンブロッグティブ混合工程よりも低い混合温度または極限温度においてなされる。ゴム及び充填剤、例えばシリカ、及びシリカ処理カーボンブラック及び接着剤（カップリング剤）、は、1以上のノンブロッグティブ混合工程において混合される。用語「ノンブロッグティブ」及び「ブロッグティブ」混合工程はゴム混合技術における当業者に周知である。

【0093】以下の実施例は本発明を例示するために示され、そして限定することは意図されない。部数及び百分率は他に示さない限り重量による。

【0094】

【実施例】実施例1

インターカレーションされたモンモリロナイトクレーの均質分散物及び少なくとも部分的に剥脱された小板を含むスチレン／ブタジエンエラストマーのナノ複合材料を、予備形成されたスチレン／ブタジエンエラストマー母材内でその場で製造する。

【0095】特に、スチレンと1，3-ブタジエンのエラストマーコポリマー（スチレン対ブタジエン単位の重量比が約25／75）の水性カチオン性ラテックス400gを、水、遊離基発生化合物及びカチオン性界面活性剤並びにスチレンと1，3-ブタジエンモノマーの混合物を調製し、そして、モノマーを重合させて、ポリマー粒子の形態のスチレン／ブタジエンコポリマーエラストマーの水性カチオン性ラテックスを形成させることによって形成する。ポリマー粒子の存在下にカチオン性界面活性剤は、ポリマー粒子を安定化するため、及びラテックスから時期尚早に凝固（ラテックスの不安定化）しないように働く。カチオン性界面活性剤は臭化セチルトリメチルアンモニウムであった。ラテックスは、ラテックスを基準として約22重量％のエラストマーを含んでいた。使用した遊離基重合開始システムは、硫酸第一鉄及びジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシドの組合せであった。第3ドデシルメルカプタンも分子量調節剤としても使用された。

【0096】モンモリロナイトクレー粒子の水分散物は、イオン交換促進剤の非存在下（例えば、第4アンモニウム塩の非存在下）に、そして水＋クレーを基準として約2重量％のクレーの濃度において、約80℃の温度に加熱され、そして激しく攪拌された。加熱された、攪拌された水／クレー分散物に、約250gのラテックスをゆっくりと、約5g／分の速度で加えた。ラテックス自体は約25℃の温度を有した。

【0097】スチレン／ブタジエンコポリマーのエラストマー粒子のカチオン性ラテックスを、比較的熱い、攪拌された水／クレー分散物にゆっくりと加え、凝固するのが観察され、そしてそのような凝固はイオン交換機構の本来の結果であると理解され、ここでカチオン性界面活性剤がクレーの積み重なった小板の広げられたギャラリー内のナトリウムイオンとイオン交換され、それによってラテックスを不安定化し、同時にクレーを表面処理する。このように、エラストマー母材とその場で形成された、インターカレーションされ、少なくとも部分的に剥脱されたクレー粒子の分散物とのナノ複合材料がその場の様式で形成される。

【0098】次に得られたナノ複合材料を乾燥して水を除去する。ラテックス内のコポリマー粒子と関係するカチオン性界面活性剤は、多層モンモリロナイトクレーの小板の層間のギャラリー内に収容されたナトリウムイオンを置換し、それによってそれらの層の間の層間距離を広

げ、そしてそれによって有機クレーをポリマーでインターカレーションさせると考えられる。該コポリマーエラストマー母材内で全てその場で、モンモリロナイトクレーのナトリウムイオンとの前述のイオン交換機構による、ポリマー粒子の存在からのカチオン界面活性剤の除去の結果としてラテックスが不安定化され、そしてナノ複合材料及び剥脱された小板のその場で形成された分散物を有するスチレン／ブタジエンコポリマーが凝固する。

【0099】実施例2

実施例1で製造されたナノ複合材料の組成物を調製し、そしてここで対照試料A、対照試料B及び対照試料Cとする。

【0100】対照試料Aは、水性重合で製造されたスチレン／ブタジエンコポリマーエラストマーからつくられ、そしてこれに10phrのカーボンブラック（N299）をブレンドして実施例1のナノ複合材料を含まな

いカーボンブラック強化剤を提供する。

【0101】対照試料Bは、水性重合で製造されたスチレン／ブタジエンコポリマーエラストマーから製造され、これに21.8phrの予備処理されたクレー（水媒質中の積み重なった小板のクレーを第4アンモニウム塩で予備処理し、次に該有機クレーを乾燥するとおによって得られた有機クレーと理解される）をブレンドして、予備処理されたクレー、及びこの実施例においてエラストマーとの物理的混合によって形成された剥脱された小板を与える。予備的にインターカレーションされたクレーはSouthern Clay Products companyからのCloisite 25Aとして得られた。

【0102】試料Cは本発明の実施を示し、ここで実施例1のナノ複合材料はゴム混合工程のための予備混合工程で加えられた。混合物は次の表1に例示される。

【0103】

【表1】

材料	部数		
	対照試料A	対照試料B	試料C
<u>ノンプロダクティブ混合工程(100°C)</u>			
カチオン性SBR ¹	100	100	0
カーボンブラック ²	9.97	0	0
有機クレー	0	21.84	0
ナノ複合材料 ³	0	0	114.4
<u>プロダクティブ混合工程(60°C)</u>			
ジクミルペルオキシド ⁴	0.3	0.3	0.3

【0104】1 カチオン性界面活性剤（臭化セチルトリメチルアンモニウム）の存在下に水性乳化遊離基重合し、そしてラテックスからのエラストマーをアルコールの添加によって凝固して製造された約25重量%の結合スチレン含量を有するスチレン／ブタジエンエラストマー

2 ASTM名称のN299のカーボンブラック

3 100phrのスチレン／ブタジエンコポリマーエラストマー及び14.4phrのその場でインターカレーションされたモンモリロナイトクレー及び部分的に剥

脱されたクレー小板の均質分散物を含む実施例1のナノ複合材料

4 硬化剤。

【0105】実施例3

実施例2において製造された複合材料の種々の物性を次の表2に示す。表2において、用語「UTS」及び「RPA」は、それぞれ「極限引張システム」及び「ゴム加工性アナライザー」を意味する。

【0106】

【表2】

表 2

物性	対照試料A	対照試料B	試料C
<u>UTSで決定したモジュラス／引張／伸び</u>			
10% モジュラス (MPa)	0.19	0.506	0.506
50% モジュラス (MPa)	0.545	1.342	1.546
100% モジュラス (MPa)	0.883	2.216	2.961
200% モジュラス (MPa)	1.797	3.750	5.069
300% モジュラス (MPa)	3.147	4.651	6.388
極限引張強度 (MPa)	5.683	4.809	9.335
極限伸び (%)	462.3	331.8	508.2
<u>RPA (100°C, 1)ヘルツ</u>			
G' (1% 歪) (kPa) ¹	398.46	818.18	881.94
G' (5% 歪) (kPa) ¹	398.55	720.18	852.67
G' (10% 歪) (kPa) ¹	392.13	656.75	815.74
tanδ (1% 歪) ²	0.200	0.208	0.139
tanδ (5% 歪) ²	0.217	0.231	0.158
tanδ (10% 歪) ²	0.216	0.236	0.165

【0107】1 1%、5%及び10%歪又は伸びで決定したG'値は、貯蔵モジュラスの尺度であり、通常、剛性の尺度であると考えられ、ここでG'の増加はゴム組成物の剛性の増加の相当する尺度である

2 1%、5%及び10%歪又は伸びでのタンデルタ値は、損失モジュラス対貯蔵モジュラスの比であり、そして通常ヒステリシスの尺度であると考えられ、ここでヒステリシスが低いほど、良好な転がり抵抗(転がりに対する低い抵抗)のために典型的に望ましく、それゆえ、より良好な乗り物燃料経済と結びつく。タンデルタの減少は典型的にゴム組成物のヒステリシスの減少の相当する尺度である。

【0108】表1から、対照試料Bと比較した試料Cは有意に増加したG'を有し、それによって増加した剪断剛性を有する。このことは、タイヤ性能のためのタイヤの種々の部品(タイヤトレッドを含む)のための典型的に望ましい属性であると考えられることがわかる。

【0109】表1から、対照試料Bと比較して試料Cは、有意に増加した引張モジュラス、従って増加した引張剛性を有し、これはタイヤ性能のためのタイヤの種々の部品(タイヤトレッドを含む)のための典型的に望ましい属性であると考えられることがわかる。

【0110】試料Cについては、対照試料A及びBと比較して増加した極限引張強度及び伸びが明らかであり、これは、分散したクレー粒子(インターカレーションされたクレー及びクレー小板)による、カーボンブラック(対照試料A)及び有機クレー充填剤(対照試料B)のような慣用の充填剤から得られるものを超える、エラストマーの実質的な強化の尺度である。

【0111】種々の態様を本発明を実施するために開示しているが、本技術の当業者には、種々の変更及び修正が、本発明の精神又は範囲から逸脱することなくし得ることは明らかであろう。

【0112】本発明の態様

1. エラストマーと、水膨潤性クレーからの少なくとも

部分的に剥脱された小板を含むことを特徴とする複合材料の製造方法であって、(A)及び(B)をブレンドすることを含む方法:

(A)表面上にカチオンを有するエラストマー粒子を含む、予備形成された水性エラストマーラテックスであって、遊離基発生重合開始剤及び界面活性剤の存在下に、モノマーの水性遊離基により誘起された重合によって製造され、該モノマーが、(1)スチレン及び1,3-ブタジエンモノマー、ここでスチレンモノマーが0.1~40重量%含まれる、(2)スチレン及びイソプレンモノマー、ここでスチレンモノマーが0.1~40重量%含まれる、(3)イソプレンモノマー(4)1,3-ブタジエンモノマー(5)イソプレン及び1,3-ブタジエンモノマー(6)1,3-ブタジエン及びアクリロニトリルモノマー、ここでアクリロニトリルモノマーが5~45重量%含まれる、(7)イソプレン及びアクリロニトリルモノマー、ここでアクリロニトリルモノマーが5~45重量%含まれる、該遊離基発生重合開始剤が、(1)カチオン性水性重合開始剤、又は(2)アニオン性水性重合開始剤、又は(3)中性水性重合開始剤、又は(4)レドックス遊離基開始剤システムから選択され、該エラストマーポリマー粒子が該ラテックス中で、(1)遊離基によって重合しないカチオン性界面活性剤、及び/又は(2)遊離基重合可能なカチオン性界面活性剤から選択された界面活性剤によって安定化され、(B)水と多層の水膨潤性のクレーの水性混合物、クレーは層間のギャラリー内にカチオン交換可能なイオンを含み(該クレーのためのインターカラントを除く)、該水膨潤性クレーが、小板間に水膨潤性したギャラリーを有する複数の積み重なった小板を含み、該ギャラリーがその中にカチオン交換可能なイオンを含み、該方法が、(A)水膨潤性のクレーの積み重なった小板間のギャラリー内のカチオン交換可能なイオン(例えばナトリウムイオン)、及びカチオン界面活性剤のイオン移動機構、(B)エラストマーラテックスの不安定化、及びこれに

よるエラストマー粒子の不安定化、(C)ポリマー結合小板を形成するのを助けるための、エラストマー粒子の、膨潤した、インターカレーションされたクレの小板間のギャラリー内への移動、及び(D)ポリマー結合小板のエラストマー母材内での実質的な剥脱、及び(E)不安定化されたエラストマーラテックスからのエラストマー粒子の凝固の実質的に同時の組合せを含む、前記の方法。

【0113】2. 予備形成されたエラストマーのための該モノマーがさらに、(A)全モノマーを基準として、0.1～20重量%追加の共重合可能なモノマー、該追加のモノマーはアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、及びN,N-

ジアルキルメタクリルアミド(該アルキル基が1～4の炭素原子を含む)、アルファメチルスチレン、2-ビニルピリジン及び/又は4-ビニルピリジン、及び/又は(B)全モノマーを基準として、0.1～20重量%の、エラストマーをより機能的にするモノマー、該機能的にするモノマーが、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシメタクリレート(HPMA)、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、4-アニリノフェニルメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレートから選択される、を含むことを特徴とする、1に記載の方法。

【0114】3. 1又は2に記載の方法によって製造される複合材料を含むことを特徴とする少なくとも1種の部品を有するタイヤ。

フロントページの続き

(71)出願人 590002976
1144 East Market Street,
Akron, Ohio 44316-
0001, U. S. A.
(72)発明者 ダン・ケントン・パーカー
アメリカ合衆国オハイオ州44646, マッシュ
ロン, ノーウィッチ・アベニュー・ノー
ス・ウエスト 945

(72)発明者 ブレント・ケビン・ラーソン
アメリカ合衆国オハイオ州44333, フェア
ローン, バーリントン・ロード 2472
(72)発明者 シアオピン・ヤン
アメリカ合衆国オハイオ州44241, ストリ
ーツボーロ, クリスタル・コート 8915
Fターム(参考) 4J002 AA011 AC021 AC031 AC061
AC071 AC081 DJ036 FA016
FD01 FD14 FD15 FD34 GN01